

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168339

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C09C 1/62

// C09D 5/23

(21)Application number : 08-327194

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 06.12.1996

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI
NIIZAKI TORU

(54) COLORED MAGNETIC METAL FLAKE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain colored magnetic metal flakes forming particles having a prescribed particle size or less, when added to a coating, free from coagulation, giving excellent contrasts and designs and useful for magnetic display media, etc.

SOLUTION: The colored magnetic metal flakes are obtained by sticking a coloring pigment, such as a phthalocyanine pigment, coated with an amino compound (e.g. ethylenediamine) having two amino groups in the molecule and not having a carboxyl group to at least 90% of the surfaces of all the magnetic metal flakes, form particles having sizes of $\leq 90\mu\text{m}$ (measured by JIS 5400 B method), when added to a coating, and have the maximum flake size of $150\mu\text{m}$, an average thickness of $0.1\text{-}5\mu\text{m}$ and a median diameter of $5\text{-}100\mu\text{m}$. The coloring pigment is preferably coated with a monobasic aromatic carboxylic acid.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the colored magnetic metal flake used as a magnetic card or the object for magnetic display media, and an object for magnetic encaustic formation for paints.

[0002]

[Description of the Prior Art]Magnetic metal flakes, such as a permalloy, Sendust, and silicon steel, are used for the recording layer of magnetic display media, such as a shielding layer of magnetic cards, such as a pachinko card, or a rewrite card. It is only assuming a blunt metal color and all of these magnetic metal flakes have almost no decorative effect. When a character etc. were printed from on a shielding layer, there was a problem of being hard to decipher the character etc. which were printed since it was a metal color with a blunt ground. In order to solve this, the method of providing the protective layer which contains titanium oxide, an aluminium flake, etc. from on a shielding layer was adopted, but since a process increased, there was a problem of becoming a high cost.

[0003]On the other hand, these magnetic metal flakes are enclosed with a microcapsule with a fluid, and the method of displaying a visible image is used for magnetic display media, such as a rewrite card, by carrying out orientation with magnetism. In this case, only by using the usual magnetic metal flake, it was deficient in contrast only by assuming a blunt metal color, and it difficult to acquire the picture which clarified. The color of the character displayed was also limited.

[0004]Magnetism is made to act on JP,63-175670,A and JP,06-86958,A at the process of painting the paint containing magnetic powder, and the method of forming a magnetic pattern with a cubic effect is indicated. However, under the present circumstances, there was a problem that it is deficient in color since only the magnetic powder of the blunt metal color which is not colored is used, and design nature was inferior.

[0005]Some methods of coloring the magnetic powder used for these uses are proposed.

[0006]For example, the method of coloring a magnetic fluid with a color is indicated by JP,4-199085,A by a phase separation method or interfacial polymerization. However, when it paint-

izes [which cannot acquire a clear picture even if there is a tendency which condenses when magnetic powder is covered by these methods by resin, and serves as a coarse particle and it carries out orientation of the condensed particles with magnetism] and paints, there is a problem of BUTSU occurring. The color also had the fault that scarce prolonged use could not be borne in stability.

[0007]The method of coloring scale-like magnetic powder JP,7-13206,A by the silicon dioxide coat which fixed organic colorant is indicated. Also in this method, it was hard to avoid condensation of the magnetic powder in the process of forming a silicon dioxide coat, and in order to avoid condensation, when the silicon dioxide coat was made thin, there was a problem that it could not fully color.

[0008]The way the metallic oxide which carried out the decomposition deposit colors a particle surface ** phase separation method, hardening-among ** liquid coating, the ** distribution polymerizing method, the impact method in ** air current, ** spray drying process, ** organic metal, or metal salt as a method of coloring magnetic powder is indicated by JP,7-261684,A. However, by the method of *****, in order that resin may tend to form a lump, it is hard to avoid condensation of magnetic powder too. ** There is a problem of it being difficult for a method to make a color pigment adhering to magnetic powder firmly, and dropping out immediately at the process of manufacturing a paint and ink. By the method of **, since it is difficult to make paints adhere on the surface of magnetic powder efficiently, it cannot fully color, but by the method of **, since the tinting strength of a metallic oxide is small, even if it cannot fully color or can color, there is a problem of hue being limited.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention tends to provide the magnetic metal flake without condensation to which the color pigment adhered uniformly, and, in addition to the object for magnetic cards or the object for magnetic display media, and the further conventional function as an object for magnetic pattern formation paints, also tends to give a design function.

[0010]

[Means for Solving the Problem]A state desirable as an adhesion condition of a color pigment is that a color pigment has adhered to 90% of magnetic metal flake of all the particles at least, and when there are many magnetic metal flakes to which a color pigment has not adhered, the clear nature of a color tone is directly spoiled by reflection of light from the particle. When having adhered firmly is desirable as for a color pigment, adhesion is insufficient and it is used for the above-mentioned use, in a process of manufacturing them, a color pigment is omitted, there is a possibility that it may be generated by magnetic metal flake to which a color pigment has not adhered, and the clear nature of a color tone will be spoiled in this case.

[0011]Measured value by the grain examination B method specified to JIS5400 of a paint with which a colored magnetic metal flake of this invention blended this colored magnetic metal flake excluding floc is set to 90 micrometers or less. If floc refers to what two or more magnetic metal flakes adhered, and formed one massive particle here, such particles exist and measured value by the describing [above] grain examination B method exceeds 90

micrometers, a problem that BUTSU goes into a shielding layer or a coat, or the clear nature of a picture by magnetism is spoiled will be produced. A colored magnetic metal flake which does not contain such floc was not obtained by a Prior art.

[0012]

[Embodiment of the Invention] A maximum droplet size about the magnetic metal flake used as a substrate 150 micrometers or less (preferably 50 micrometers or less), Average thickness is 0.1-5 micrometers (preferably 0.2-1 micrometer), a median size is a 5-100 micrometers (preferably 10-40 micrometers) thing, and the thing of about (preferably 5-100) two to 500 range has the good profile coefficient which broke mean particle diameter by thickness. As the shape, it is smooth in the surface, and a coin-like thing with the roundish end is desirable. The problem of that BUTSU enters when a maximum droplet size exceeds 150 micrometers and it prints, being unable to encapsulate arises, and also when a median size is larger than a mentioned range, the same problem arises. When average thickness is larger than a mentioned range, in the bottom, the painted surface serves as sensibility coarsely, and design nature is spoiled. When a median size and average thickness are smaller than a mentioned range, coloring becomes difficult, in order for there to be no feature in design nature not much and to make many paints adhere, even if it colors.

[0013] The minimum opening from which a retained-on sieve will serve as a maximum droplet size (r), and will be 0.1% or less by sieving analysis here, The median size in the particle size distribution measured with laser diffractometry, the sifting-out method, or the microscopic method with the median size (D_m), A way average thickness (t) applies to a water surface diffusion area method or it. the obliterating power (S .) measured by (for example, the method of presuming a water surface diffusion area using the analytical curve which created the coat of the thin concentration of a sample, measured the transmissivity and was prepared using the sample of water surface diffusion area known), etc. It is calculable using a following formula from the true density (ρ , g/cm^3) of cm^2/g and a colored magnetic metal flake.

[0014] $t(\text{micrometer}) = 10^4 / (\rho \times S)$

As construction material of a magnetic metal flake, it is a metallic material belonging to a soft magnetic material, a semi-hard magnetic material, and a hard magnetic material, and what has the ductility of the grade which can carry out [flake]-izing is used suitably. Specifically, iron, nickel, cobalt, chromium and those alloys, silicon steel, a permalloy, Sendust, an Alnico alloy, magnetic stainless steel, etc. may be illustrated.

[0015] The range of one to 100 weight section is suitable for the quantity of the color pigment made to adhere to 100 weight sections of a magnetic metal flake. When less than this, it cannot be made to color enough, but if too large, it will become easy to produce omission of a color pigment.

[0016] According to this invention, it is usable without an organic and inorganic distinction in a color pigment, and the thing of the following system may be illustrated as paints which can be used concretely.

[0017] Phthalocyanine, halogenation phthalocyanine, Quinacridone, diketo pyrrole pyrrole,

Isoidolinone, an azomethine metal complex, indanthrone, perylene, Peri non, anthraquinone, dioxazine, benzoimidazolone, condensation azo, triphenylmethane, kino FUTARON, anthra pyrimidine, titanium oxide, iron oxide, carbon black, ultramarine, Prussian blue, cobalt blue, chrome green.

[0018]As desirable paints, especially from the field of adhesion, weatherability, and tinting strength, Copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, the Quinacridone red, The Quinacridone maroon, the Quinacridone gold, diketo pyrrole pyrrole, Isoidolinone yellow, an isoidolinone orange, anthra pyrimidine yellow, dioxazine violet, a perylene maroon, an azomethine copper complex, ultrafine particle titanium oxide, transparent iron oxide, and carbon black are mentioned.

[0019]About the primary particle diameter of a color pigment, 0.01-1 micrometer of 0.02-0.1-micrometer things can be used preferably.

[0020]As a method of making a color pigment adhering to the magnetic metal flake surface, Have two amino groups for the color pigment made to adhere in a molecule, process with an amino compound without a carboxyl group, and/or monobasic aromatic carboxylic acid, and this color pigment is covered, The method of making the adhesion over a magnetic metal flake improve, and making it adhere to a magnetic metal flake using the hetero isoagglutination in the inside of a nonpolar solvent is preferred.

[0021]Pigment agents, such as a surface-active agent and chelate compound, an ultraviolet ray absorbent, etc. other than the above-mentioned compound may be made to adhere to a color pigment.

[0022]It has two amino groups and the following may be illustrated as an amino compound without a carboxyl group.

[0023]Ethylenediamine, trimethylene diamine, a tetramethylenediamine, Pentamethylene diamine, hexamethylenediamine, dodecamethylenediamine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, a 1,10-diaminodecane, A 1,12-diaminododecane, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, P-phenylene diamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminocyclohexane, stearylpropylenediamine, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane.

[0024]In these, the aliphatic diamine of the carbon numbers 6-12, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, When [which processed and covered the color pigment with a kind at least] chosen out of the group of N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, it excels especially in the adhesion over a magnetic metal flake, and is suitable.

[0025]The following may be illustrated as monobasic aromatic carboxylic acid.

[0026]Benzoic acid, benzoic acid vinyl, salicylic acid, anthranilic acid, m-aminobenzoic acid, p-aminobenzoic acid, 3-amino-4-methylbenzoic acid, p-aminosalicylic acid, 1-naphthoic acid, 2-naphthoic acid, naphthenic acid, 3-amino-2-naphthoic acid, cinnamic acid, aminocinnamic acid.

[0027]In these, benzoic acid, aminobenzoic acid (anthranilic acid etc.), aminohydroxybenzoic acid (aminosalicylic acid etc.), Especially the adhesion of a magnetic metal flake and a color

pigment is excellent in the thing belonging to naphthoic acid (2-naphthoic acid etc.), aminonaphthoic acid (3-amino-2-naphthoic acid etc.), cinnamic acid, and aminocinnamic acid, and it is preferred.

[0028]0.5 to 50 weight section is more preferably suitable for the addition of the amino compound which has two amino groups and does not have a carboxyl group, or monobasic aromatic carboxylic acid 0.2 to 100 weight section to color pigment 100 weight section. When there are too few additions, it becomes difficult to make a color pigment adhere to a magnetic metal flake. If there are too many additions, even if it makes a color pigment adhere to a magnetic metal flake, when paints blend with a magnetic film the colored magnetic metal flake which cannot fully be fixed, inconvenience, like an excessive amino compound or monobasic aromatic carboxylic acid causes problems, such as a physical-properties fall of a magnetic film, will arise.

[0029]Although the following process is concretely illustrated as a desirable method of making a color pigment adhere to a magnetic metal flake, it is not limited to this method.

[0030]1) In the bottom of existence of the amino compound which has two amino groups which mentioned the color pigment above, and does not have a carboxyl group, and/or existence of monobasic aromatic carboxylic acid, Dispersing agents, such as a surface-active agent and chelate compound, are added if needed, it distributes in a nonpolar solvent, and the dispersing element of a color pigment is created. Here, as a nonpolar solvent, aliphatic hydrocarbon of about 100-250 °C of boiling ranges or aromatic hydrocarbon, and its mixture may be used suitably. Specifically, normal paraffin, isoparaffin, toluene, xylene, solvent naphtha, kerosene, a mineral spirit, petroleum benzene, etc. may be illustrated. Small-quantity (about 5% or less) addition of alcohol or the ester solvent may be carried out as assistance of pigment dispersion if needed.

[0031]As a method of distributing a color pigment, the dispersion method using the tumbling media by ball mill, bead mill, a sand mill, etc. is preferred.

[0032]2) Add a magnetic metal flake to the color pigment dispersing element created by 1, and distribute. Churning according to a stirrer or DISUPA besides the dispersion method which uses above quoted tumbling media as a dispersion method at this time is also preferred. In addition, after adding the magnetic metal flake to which the inorganic acid group was made to stick to a color pigment slurry, the method of carrying out solid liquid separation, making into paste state, and kneading with a kneader mixer etc. is also effective. As for the magnetic metal flake to add, it is desirable not to include organic system additive agents, such as fatty acid, as much as possible, inorganic acid etc. may be made to stick to it beforehand if needed, and it may be made into the surface state to which a color pigment adheres easily.

[0033]The colored magnetic metal flake produced by making it above is called a primary colored magnetic metal flake. Since the color pigment has adhered to the surface uniformly finely, a primary colored magnetic metal flake shows a skillful color tone, and metallic luster is also excellent.

[0034]Although it may be possible to acquire the adhesion of color pigments enough in the stage of primary coloring according to the kind of color pigment, it is further improvable by

covering resin from on a paints adhesion layer if needed. It is for resin's infiltrating into the gap of paints and the magnetic metal flake surface, playing the role of immobilization, and raising adhesion. Five to 30 weight section is more preferably suitable for the quantity of the resin made to adhere 0.5 to 100 weight section to colored magnetic metal flake 100 weight section. When there is less quantity than this, sufficient adhesion is not acquired, but if too large, the gloss of a colored magnetic metal flake will be spoiled.

[0035]The method of covering a primary colored magnetic metal flake with resin, A primary colored magnetic metal flake to the dispersing element distributed to a hydrocarbon system or alcoholic solvent (preferably hydrocarbon system solvent) A monomer and benzoyl peroxide, The method of adding polymerization initiators, such as hyperoxidation isobutyl and azobisisobutyronitrile, heating with churning, polymerizing a monomer, and depositing this flake surface is preferred. As for a polymerization reaction, it is desirable to carry out in inactive gas, such as anoxia atmosphere, for example, nitrogen, and argon. 70-100 °C of 50-150 °C is more preferably suitable for reaction temperature. When temperature is too low, a polymerization reaction does not occur efficiently, but since a reaction advances at a stretch when too high, it becomes impossible to deposit resin on the surface of a magnetic metal flake. About 0.5 to 24 hours is preferred for reaction time. When reaction time is too short, a monomer cannot be polymerized enough and there is no merit in particular as for 24 hours or more about reaction time.

[0036]The following may be illustrated as a monomer to polymerize.

[0037]Acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid lauryl, acrylic acid stearyl, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid 2-hydroxyethyl, acrylic acid 2-hydroxybutyl, Acrylic acid 2-methoxy ethyl, an acrylic acid 2-diethylaminoethyl, Butyl methacrylate, methacrylic acid octyl, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,9-nonanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Tris acryloxy ethyl phosphate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, Styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, divinylbenzene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl acetate, vinyl propionate, maleic acid, crotonic acid, itaconic acid, polybutadiene, the linseed oil, soybean oil, epoxidized soybean oil, Epoxidation polybutadiene, cyclohexene vinylmono- oxide, divinylbenzene mono- oxide.

[0038]

[Function and Effect]By using the colored magnetic metal flake by this invention, it is possible to color the shielding layer of a magnetic card arbitrarily, and the outstanding design nature can be given. When it is used for magnetic display media, such as a rewrite card, the outstanding contrast can be given and color can also be given to the character etc. which are displayed. If a magnetic pattern is floated by creating a coat in the paints which blended the colored magnetic metal flake of this invention, and making a magnetic field act, it will be clear and the magnetic pattern excellent in design nature will be acquired.

[0039]

[Working Example(s) and Comparative Example(s)]

- the phthalocyanine system blue color pigment (the BASF A.G. make.) of example 1-1 marketing To 7072D20 g of HELIOGEN BLUE L, 10 g (they are 50 weight sections to paints 100 weight section) of N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, 100 g of mineral spirits are added and it is 1-kg ** about a steel ball 3 mm in diameter. Ball mill distribution was carried out for 24 hours with the with 10 cm in diameter, and a content volume of 500 cc pot mill which carried out ON.

[0040]2) Ball mill distribution of the permalloy flake (metal 90% per part) was inserted and carried out for 111 g (it is considered as a part for metal and is 100g), and 50 g of mineral spirits as a magnetic metal flake for further 1 hour at the pot mill containing the color pigment in which 1 carried out ball mill distribution. By probing the obtained slurry by 700 g of mineral spirits, it separated from the steel ball. By carrying out suction filtration of this by a magnetic funnel, the paste state primary colored magnetic metal flake of 80% of solid content was obtained. When it powder-ized and observed with the electron microscope by carrying out heating evaporation of the part for the solvent of this primary colored magnetic metal flake, the blue color pigment had adhered to each magnetic metal flake uniformly.

[0041]As a result of performing wet sieving for this primary colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve (r) was less than 0.1 % of the weight. The average thickness (t) which computed the median size (Dm) by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 30 micrometers and obliterating power was 1.0 micrometer.

[0042]About the paint created by adding ordinary temperature dry-sand-mould acrylic resin varnish (great Japan, Inc. chemical industry AKURIDIKKU A165) 40 weight section to this colored magnetic metal flake 12.5 weight section, and carrying out stirring mixing by DISUPA. Measured value was 60 micrometers as a result of measuring a grained size by the grain examination B method specified to JIS K5400.

[0043]The primary colored magnetic metal flake 100g by the conditions of the example 2-example 1 to the included slurry - 2.5 g of methyl methacrylate, 2.5 g of 1,6-hexanediol diacrylate, 2.5 g of styrene, 2.5 g (ten weight sections monomer sum total : to colored magnetic metal flake 100 weight section) of glycidyl methacrylate is added, By heating at 80 ** in nitrogen, agitating, adding 0.5 g of azobisisobutyronitrile as a polymerization initiator, and making it react for 12 hours, the monomer was polymerized and the colored magnetic metal flake surface was deposited. Solid liquid separation of the after-processing slurry was carried out, and it was considered as the paste state of 80% of solid content.

[0044]As a result of performing wet sieving for this colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was less than 0.1 % of the weight. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 32 micrometers and obliterating power was 1.1 micrometers.

[0045]Measured value was 80 micrometers as a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake.

[0046]- the transparent iron oxide system yellow color pigment (the BASF A.G. make.) of example 3-1 marketing To SICOTRANS GOLD L1916 30g, 0.3 g (it is one weight section to

paints 100 weight section) of dodecamethylenediamine, as the benzoic acid 0.3g (it is the amount part of one to paints 100 weight section), and a dispersing agent -- dialkoxy aluminum alkyl acetoacetate (the Ajinomoto Co., Inc. make.) PUREN act ALM0.06g and 100 g of mineral spirits were added, and ball mill distribution was carried out for 24 hours with the with 10 cm in diameter, and a content volume of 500 cc pot mill which inserted 1 kg of steel balls 3 mm in diameter.

[0047]2) 117 g (100g as a part for metal) of Sendust flakes (metal 85% per part) were added to the pot mill containing the color pigment in which 1 carried out ball mill distribution as a magnetic metal flake, and ball mill distribution was carried out for further 1 hour. By probing the obtained slurry by 700 g of mineral spirits, it separated from the steel ball. By carrying out suction filtration of this with a glass filter, the golden primary colored magnetic metal flake was obtained. As a result of observing this primary colored magnetic metal flake with an electron microscope, the needlelike paints crystal had adhered to the surface uniformly.

[0048]As a result of performing wet sieving for this primary colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was less than 0.1 % of the weight. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 17 micrometers and obliterating power was 0.7 micrometer.

[0049]Measured value was 40 micrometers as a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake.

[0050]- silicate of 5% of the solid content which contains comparative example 1-copper phthalocyanine blue 2% -- having added 11.1g of permalloy flakes (90% of solid content) to 100 g of sol, and agitating by a rotating evaporator, the amount of solvent was made to evaporate and the permalloy flake was colored.

[0051]As a result of observing the obtained colored magnetic metal flake with an electron microscope, floc was observed so much. As a result of performing wet sieving for this magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was 1.8 % of the weight. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 80 micrometers and obliterating power was 6 micrometers.

[0052]As a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake, measured value was not less than 100 micrometers.

[0053]- In Examples 4-8, and 11 and the comparative example 2 - the 4-example 1, or the same process as 3, the kind of magnetic metal flake, the kind of paints, the kind of quantity and processing agent of paints, and quantity were changed, and the magnetic metal flake of Examples 4-8, and 11 and the comparative examples 2-4 was created.

[0054]The analysis result of those creation conditions and the obtained magnetic metal flake is shown in Table 1 with Examples 1 and 3. However, in Table 1, the addition of a color pigment shows the addition of the weight section to magnetic metal flake 100 weight section, and a color pigment processing agent by the weight section to color pigment 100 weight section.

[0055]

[Table 1]

表 1：一次着色磁性金属フレークの作成条件

	磁性金属 フレークの種類	着色顔料		着色顔料の 処理剤	着色顔料の 付着状態	着色磁性金属フレークの 分析値			つぶ試験	
		種類	添加量	種類	添加量	r	Dm	t		
実施例 1	パーマロイ	フタロシアニンブルー	2.0	a	5.0	4	<0.1	3.0	1.0	6.0
実施例 3	センダスト	透明酸化鉄	3.0	c	1	5	<0.1	1.7	0.7	4.0
実施例 4	パーマロイ	キナクリドンレッド	2.0	b	2.0	4	<0.1	3.0	1.0	6.0
実施例 5	パーマロイ	キナクリドンレッド	2.0	b	2	5	<0.1	3.0	1.0	6.0
実施例 6	純ニッケル	ジケトピロロピロール	3.0	A	1.0	4	<0.1	2.5	0.5	5.0
実施例 7	珪素銅	イソインドリノンイエロー	1.5	c	5	5	<0.1	1.8	0.8	4.0
実施例 8	アルニコ	フタロシアニングリーン	3.0	d	2	5	<0.1	1.0	0.6	3.0
実施例 9	純鉄	フタロシアニングリーン	3.0	A	2	4	<0.1	1.8	0.3	3.0
比較例 2	センダスト	透明酸化鉄	2.0	-	-	1	<0.1	1.7	0.7	4.0
比較例 3	センダスト	フタロシアニンブルー	3.0	c	1.0	5	<0.1	4	0.2	1.0
比較例 4	珪素銅	イソインドリノンイエロー	2.0	c	1.0	5	4.5	1.2	3.5	>10.0

[0056](Kind of amino compound)

a: N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane b:N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane c:dodecamethylenediamine d: -- hexamethylenediamine (kind of aromatic carboxylic acid)

A: Benzoic acid B : anthranilic acid (evaluation of the adhesion condition of paints)

5:.. Paints uniformly finely all over each flake Adhesion 4:.. All over each flake. Although paints have adhered, as for an adhesion condition, the flake in which paints adhere to the flake of unevenness 3:each, and adhesion 2:paints have adhered to island shape, and the flake which has not adhered the primary colored magnetic metal flake 10g by the conditions of the - example 9-example 5 that mixture 1:paints have not adhered. To the included slurry, 1.0 g of methyl methacrylate, 1.0 g of trimethylolpropane triacrylate, Adding 1.0 g of butyl acrylate, and 1.0 g (40 weight sections monomer sum total : to colored magnetic metal flake 100 weight section) of divinylbenzene, and carrying out heating churning at 80 °C in nitrogen. The benzoyl peroxide 0.3g was added as a polymerization initiator, the monomer was polymerized, and the colored magnetic metal flake surface was deposited. Solid liquid separation of the after-processing slurry was carried out, and it was considered as the paste state of 70% of solid content.

[0057]As a result of performing wet sieving for this colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was less than 0.1 % of the weight. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 35 micrometers and obliterating power was 1.2 micrometers.

[0058]Measured value was 80 micrometers as a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake.

[0059]The primary colored magnetic metal flake 10g by the conditions of the example 10-example 7 to the included slurry - The acrylic acid 0.15g, 0.15 g of ditrimethylolpropanetetraacrylate, 0.15 g of glycidyl methacrylate, Adding 0.15 g (six weight

sections monomer sum total : to colored magnetic metal flake 100 weight section) of styrene, and carrying out heating churning at 80 ° in nitrogen, 0.05 g of azobisisobutyronitrile was added as a polymerization initiator, the monomer was polymerized, and the colored magnetic metal flake surface was deposited. Solid liquid separation of the after-processing slurry was carried out, and it was considered as the paste state of 70% of solid content.

[0060]As a result of performing wet sieving for this colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was less than 0.1%. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake by 20 micrometers and obliterating power was 0.9 micrometer.

[0061]Measured value was 60 micrometers as a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake.

[0062]The primary colored magnetic metal flake 10g by the conditions of the comparative example 5-comparative example 2 to the included slurry - 0.2 g of methyl methacrylate, Adding 0.2 g of trimethylolpropane triacrylate, 0.2 g of butyl acrylate, and 0.2 g (eight weight sections monomer sum total : to colored magnetic metal flake 100 weight section) of styrene, and carrying out heating churning at 80 ° in nitrogen. 0.05 g of azobisisobutyronitrile was added as a polymerization initiator, the monomer was polymerized, and the colored magnetic metal flake surface was deposited. Solid liquid separation of the after-processing slurry was carried out, and it was considered as the paste state of 70% of solid content.

[0063]- The permalloy flake 6g same with having used it for the treating solution which consists of the second iron 14.4g of comparative example 6-nitric acid, the oxalic acid 2.4g, 18.3 g of triethanolamine, and the ion exchange water 500g in Example 1 was added, and it agitated for 15 minutes at 80 °. The ion exchange water 500g was added after that, and the colored magnetic metal flake was obtained by depositing iron oxide on the permalloy flake surface, carrying out solid liquid separation and drying.

[0064]As a result of performing wet sieving for this colored magnetic metal flake by the screen of 149 micrometers of openings, the retained-on sieve was 5 % of the weight. The average thickness which computed the median size by the laser diffractometry of this colored magnetic metal flake from 110 micrometers and obliterating power was 3 micrometers.

[0065]As a result of doing a grain examination like Example 1 using this colored magnetic metal flake, measured value was not less than 100 micrometers.

[0066](Test 1) The colored magnetic metal flake obtained by Examples 1-11 and the comparative examples 1-6 is used as paints, To colored magnetic metal flake 10 weight section, ordinary temperature dry-sand-mould acrylic resin varnish (AKURIDIKKU A-165 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 100 weight section was added, and the paint was created by distributing by a homomixer. The obtained paint was applied on the ABS board (board thickness: 2 mm) which attached a circular magnet 20 mm in diameter to the back side with the air spray, and the color card was created.

[0067]Five steps of clearness of the chroma saturation of the obtained color card, a feeling of metallic luster, and a magnetic pattern were evaluated.

[0068]each color pigment (copper phthalocyanine blue) used in Example 1 and permalloy flake

-- the amount part of duplexs and eight weight sections were only mixed, and the test with the same said of the paint created like the above was done.

[0069](Test 2) Isopropyl alcohol (IPA), toluene, methyl ethyl ketone (MEK), It uses a homomixer for four kinds of every solvents [30 g of] of ethyl acetate each for 0.3 g of colored magnetic metal flakes obtained by Examples 1-11 and the comparative examples 1-6, After neglecting the dispersing element obtained by scattering by for 3 minutes by number-of-rotations 3200RPM for 24 hours, the grade of omission of paints was evaluated by observing supernatant liquid.

[0070]The result of the tests 1 and 2 is shown in Table 2.

[0071]

[Table 2]

表2：磁性金属フレークの塗板の外観と溶剤耐性（テスト1、2の結果）

	色調			溶剤耐性			
	彩度	金属光沢	磁性模様	IPA	トルエン	MEK	上澄み液
実施例1	4	5	4	△	○	○	△
実施例2	5	4	5	○	○	○	○
実施例3	4	4	5	○	○	○	○
実施例4	4	5	5	△	○	○	△
実施例5	5	5	5	△	○	○	△
実施例6	4	5	5	△	○	○	△
実施例7	5	5	5	△	○	○	△
実施例8	5	5	5	△	○	○	△
実施例9	5	4	5	○	○	○	○
実施例10	5	4	5	○	○	○	○
実施例11	4	5	5	○	○	△	△
比較例1	3	1	1	×	○	×	×
比較例2	3	5	2	×	×	×	×
比較例3	2	3	2	△	○	○	△
比較例4	4	1	1	△	○	○	△
比較例5	3	3	2	×	○	×	×
比較例6	1	1	1	×	○	×	×
膜料/ 磁性フー	3	4	2	—	—	—	—

[0072](Evaluation of chroma saturation)

5: dramatically -- fitness 4:fitness 3: -- usually not doing 2poor:1:coloring of (evaluation of metallic luster)

5: dramatically -- fitness 4:fitness 3: -- usually -- 2poor:1: -- with no gloss (evaluation of a magnetic pattern)

5: dramatically -- clear 4:clear 3: -- usually -- 2: -- a little -- indistinct 1: -- indistinct (evaluation of solvent resistance)

○ : -- a supernatant fluid -- water-white **: -- a coloring x:supernatant fluid colors a supernatant fluid opaquely or deeply but thinly transparently

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168339

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁴
C 0 9 C 1/62
// C 0 9 D 5/23

識別記号

F I
C 0 9 C 1/62
C 0 9 D 5/23

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-327194

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 12 月 6 日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町 3 丁目 6 番 8 号

(72) 発明者 横詰 良樹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 新居崎 徹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 着色磁性金属フレーク

(57) 【要約】

【課題】 磁気カード用あるいは磁気表示媒体用として、さらには磁気模様形成塗料用として適した、着色顔料が均一に付着し凝集のない着色磁性金属フレークを提供すること。

【解決手段】 着色磁性金属フレークは、少なくとも全粒子の 90% の表面に着色顔料を付着させることにより着色されており、かつ塗料に配合されたときのつぶが 90 μm 以下 (J I S K 5 4 0 0、B 法による) であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも全粒子の90%の表面に着色顔料を付着させることにより着色され、かつ塗料に配合されたときのつぶが90 μ m以下(JISK5400、B法による)であることを特徴とする着色磁性金属フレーク。

【請求項2】 最大粒径が150 μ m以下、平均厚みが0.1~5 μ m、メジアン径が5~100 μ mである請求項1に記載の着色磁性金属フレーク。

【請求項3】 着色顔料が、分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で被覆されていることを特徴とする請求項1または2に記載の着色磁性金属フレーク。

【請求項4】 着色顔料が一塩基性芳香族カルボン酸で被覆されていることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の着色磁性金属フレーク。

【請求項5】 重合性モノマーから合成されたポリマーをその表面に被覆した請求項1~4のいずれかに記載の着色磁性金属フレーク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気カードあるいは磁気表示媒体用、磁性模様形成用塗料用として使用される着色磁性金属フレークに関する。

【0002】

【従来の技術】バチンコカード等の磁気カードの遮蔽層、あるいはリライカード等の磁気表示媒体の記録層にはバーマロイ、セグダスト、鉄素銅等の磁性金属フレークが使用されている。これらの磁性金属フレークはすべて鈍い金属色を呈するのみで、装飾的な効果をほとんど持たない。また、遮蔽層の上から文字等を印刷した場合、下地が鈍い金属色であるため印刷された文字等が判読し難いという問題があった。これを解決するため、遮蔽層の上から酸化チタンやアルミニウムフレーク等を含む保護層を設ける方法が採用されているが、工程が増えるため、コスト高になるという問題があった。

【0003】一方、これらの磁性金属フレークをマイクロカプセルに液体と共に封入し、磁気により配向させることにより可視画像を表示させる方法が、リライカード等の磁気表示媒体に用いられている。この場合には通常の磁性金属フレークを用いただけでは鈍い金属色を呈するのみでコントラストに乏しく、はっきりした画像を得ることは困難であった。また、表示される文字の色も限定されていた。

【0004】特開昭63-175670号、特開平06-86958号には磁性粉を含有する塗料を塗装する工程で磁力を用い、立体感のある磁性模様を形成する方法が開示されている。しかし、現状では着色されていない鈍い金属色の磁性粉しか使用されていないため色彩に乏しく、意匠性が劣るといって問題があった。

【0005】これらの用途に用いる磁性粉を着色する方法はいくつか提案されている。

【0006】例えば、特開平4-199085号には相分能法あるいは界面重合法により、磁性流体を染料で着色する方法が開示されている。しかし、これらの方法では磁性粉が樹脂で被覆される際に凝集して粗大粒子となる傾向があり、凝集した粒子を磁気により配向させても明瞭な画像を得ることが出来ない、塗料化して塗装した場合にブツが発生する等の問題がある。また、染料は安定性に乏しく長時間の使用に耐えられないという欠点もあった。

【0007】特開平7-13206号には薄片状磁性粉を、有機着色剤を固定した二酸化珪素皮膜で着色する方法が開示されている。この方法においても、二酸化珪素皮膜を形成する工程での磁性粉の凝集が避けがたく、凝集を回避するため二酸化珪素皮膜を薄くすると十分に着色することが出来ないという問題があった。

【0008】特開平7-261684号には磁性粉を着色する方法として、①相分能法、②液中硬化被覆法、③分散重合法、④気流中衝撃法、⑤スプレードライイング法、⑥有機金属あるいは金属塩を粒子表面に分解析出させた金属酸化物で着色する方法が開示されている。しかし、①②③の方法では樹脂が塊を形成しやすいため、やはり磁性粉の凝集は避けがたい。④の方法は、磁性粉に強固に着色顔料を付着させることが困難で、塗料やインキを製造する工程ですぐに脱落するという問題がある。また、⑤の方法では顔料を効率的に磁性粉の表面に付着させることが困難なため、十分に着色できず、⑥の方法では金属酸化物の着色力が小さいため十分に着色できないか、あるいは着色できても色相が限定される等の問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、着色顔料が均一に付着した、凝集しない磁性金属フレークを提供しようとするもので、磁気カード用あるいは磁気表示媒体用、さらには磁気模様形成塗料用として、従来の機能に加えて意匠的な機能をも付与しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】着色顔料の付着状態として望ましい状態は、少なくとも全粒子の90%の磁性金属フレークに着色顔料が付着していることであり、着色顔料が付着していない磁性金属フレークが多い場合にはその粒子からの光の直接反射により色調の鮮明性が損なわれる。また、着色顔料は強固に付着していることが望ましく、付着性が不十分な場合には上記用途に使用される場合に、それらを製造する工程において着色顔料が脱落し、着色顔料が付着していない磁性金属フレークが発生する恐れがあり、この場合色調の鮮明性が損なわれてしまう。

【0011】本発明の着色磁性金属フレークは、凝集粒子を含み、該着色磁性金属フレークを配合した塗料のJIS 5400に規定されるつぶ試験B法による測定値が $90\mu\text{m}$ 以下となることを特徴とする。ここで、凝集粒子とは複数の磁性金属フレークが固着して1つの塊状粒子を形成したものを指し、このような粒子が存在し、上記つぶ試験B法による測定値が $90\mu\text{m}$ を超えると、遮蔽層や塗膜にブツが入ったり、磁気による画像の鮮明性が損なわれるという問題を生じる。このような凝集粒子を含まない着色磁性金属フレークは従来の技術では得られなかったのである。

【0012】

【発明の実施の形態】基材となる磁性金属フレークについては、最大粒径が $150\mu\text{m}$ 以下（より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下）、平均厚みが $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ （より好ましくは $0.2\sim 1\mu\text{m}$ ）、メジアン径が $5\sim 100\mu\text{m}$ （より好ましくは $10\sim 40\mu\text{m}$ ）のもので、平均粒径を厚みで割った形状係数が $2\sim 500$ 程度（より好ましくは $5\sim 100$ ）の範囲のものがあり、また、その形状としては表面が平滑で端部が丸みを帯びたコイン状のものが望ましい。最大粒径が $150\mu\text{m}$ を超える場合は印刷した場合にブツが入る、カプセル化できない等の問題が生じ、またメジアン径が上記範囲より大きい場合にも同様の問題が生じる。また、平均厚みが上記範囲より大きい場合には端面がざらざらした感じとなり意匠性が損なわれる。さらに、メジアン径や平均厚みが上記範囲より小さい場合には、着色してもあまり意匠性に特徴が無く、また、多くの顔料を付着させる必要があるため着色が困難となる。

【0013】ここで、最大粒径（ r ）とは、篩い分け分析で篩残分が 0.1% 以下となる最の篩の目開き、メジアン径（ D_m ）とはレーザー回折法または篩い分け法または顕微鏡法で測定された粒度分布におけるメジアン径、平均厚み（ t ）は水面拡散面積法あるいはそれに準ずる方法（例えば、試料の希薄濃度の塗膜を作成してその透過率を測定し、水面拡散面積既知の試料を用いて作成した検量線を使って水面拡散面積を推定する方法等）で測定された隠蔽力（ S 、 cm^2/g ）と着色磁性金属フレークの真密度（ ρ 、 g/cm^3 ）から次式を用いて計算することができる。

$$\text{【0014】 } t (\mu\text{m}) = 10^6 / (\rho \times S)$$

磁性金属フレークの材質としては、軟質磁性材料、半硬質磁性材料、硬質磁性材料に属する金属材料で、フレック化できる程度の延性を有するものが好適に使用される。具体的には鉄、ニッケル、コバルト、クロム、およびそれらの合金、珪素鋼、パーマロイ、センダスト、アルニコ、磁性ステンレス鋼等が例示され得る。

【0015】付着させる着色顔料の量は磁性金属フレークの 100 重量部に対し、 $1\sim 100$ 重量部の範囲が適当である。これよりも少ない場合は充分着色させること

が出来ず、多すぎると着色顔料の脱落が生じ易くなる。

【0016】本発明によれば着色顔料は有機・無機の種類無く使用可能であり、具体的に使用できる顔料として下記の系統のものが例示され得る。

【0017】フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノ、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン。

【0018】付着性、耐候性および着色力の面から特に好ましい顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、キナクリドンマルーン、キナクリドンゴールド、ジケトピロロピロール、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ、アントラピリミジンイエロー、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーン、アゾメチン銅錯体、超微粒子酸化チタン、透明酸化鉄、カーボンブラックが挙げられる。

【0019】着色顔料の一次粒径については、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\sim 0.1\mu\text{m}$ のものが使用できる。

【0020】磁性金属フレーク表面に着色顔料を付着させる方法としては、付着させる着色顔料を、分子中に2個の氨基基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物、および/または一塩基性芳香族カルボン酸で処理して該着色顔料を被覆して、磁性金属フレークに対する付着性を向上せしめ、非極性溶媒中でのヘテロ凝集現象を利用して磁性金属フレークに付着させる方法が好ましい。

【0021】なお、着色顔料には、上記の化合物の他に界面活性剤やキレート化合物等の顔料分散剤や、紫外線吸収剤等を付着させてもよい。

【0022】2個の氨基基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物としては下記のものが例示され得る。

【0023】エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、 α - ω -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルアルピレンジアミン、 N - β -（アミノエチル）- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -（アミノエチル）- α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン。

【0024】これらの中で、炭素数6～12の脂肪族ジアミン、N-β-(アミノエチル)-α-アミノプロピルメチルジメチルシリラン、N-β-(アミノエチル)-α-アミノプロピルトリメチルシリランの群より選ばれた少なくとも一種で着色顔料を処理し、被覆した場合に、磁性金属フレークに対する付着性に特に優れ、好適である。

【0025】一塩基性芳香族カルボン酸としては下記のものが例示される。

【0026】安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸。

【0027】これらの中で、安息香酸、アミノ安息香酸(アントラニル酸等)、アミノヒドロキシ安息香酸(アミノサリチル酸等)、ナフトエ酸(2-ナフトエ酸等)、アミノナフトエ酸(3-アミノ-2-ナフトエ酸等)、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸に属するものが磁性金属フレークと着色顔料との付着性に特に優れ、好適である。

【0028】2個のアミノ基を有し、カルボキシ基を持たないアミノ化合物あるいは一塩基性芳香族カルボン酸の添加量は着色顔料100重量部に對し、0.2～100重量部、より好ましくは0.5～50重量部が適当である。添加量が少なすぎる場合は着色顔料を磁性金属フレークに付着させることが困難となる。また、添加量が多すぎると、着色顔料を磁性金属フレークに付着させても顔料が充分に固定できない、着色磁性金属フレークを磁性膜に配合した場合に余分なアミノ化合物あるいは一塩基性芳香族カルボン酸が磁性膜の物性低下等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0029】具体的に、着色顔料を磁性金属フレークに付着させる好ましい方法として、下記の工程が例示されるが、この方法に限定されるものではない。

【0030】1) 着色顔料を上記挙げた2個のアミノ基を有し、カルボキシ基を持たないアミノ化合物の存在下、および/または一塩基性芳香族カルボン酸の存在下において、必要に応じて界面活性剤やキレート化合物等の分散剤を加え、非極性溶媒中で分散し、着色顔料の分散体を作成する。ここで、非極性溶媒としては沸点範囲100～250℃程度の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素およびその混合物が好適に使用される。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフタ、灯油、ミネラルスピット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じてアルコールあるいはエステル系溶剤を顔料分散の補助として少量(5%以下程度)添加してもよい。

【0031】着色顔料を分散する方法としては、ボール

ミル、ビーズミル、サンドミル等による粉砕媒体を使った分散方法が好ましい。

【0032】2) 1)により作成した着色顔料分散体に、磁性金属フレークを加えて分散する。このときの分散方法としては、上に挙げた粉砕媒体を使用した分散方法の他に、スカラーやディスパーによる撹拌も好適である。その他、着色顔料スラリーに無機酸基を吸着させた磁性金属フレークを加えた後、固液分離してペースト状とし、ユードーミキサー等で混練する方法も有効である。添加する磁性金属フレークは脂肪酸等の有機系添加剤をできるだけ含まないことが望ましく、必要に応じて無機酸等をあらかじめ吸着させ、着色顔料が付着しやすい表面状態にしておいてもよい。

【0033】以上のようにして得られた着色磁性金属フレークを一次着色磁性金属フレークと称する。一次着色磁性金属フレークは、着色顔料が表面に細かく均一に付着しているため、鮮やかな色調を示し、かつ金属光沢も優れている。

【0034】着色顔料の種類により一次着色の段階で充分な着色顔料の付着性を得ることが可能な場合もあるが、必要に応じて、顔料付着層の上から樹脂を被覆することによりさらに改善することができる。樹脂が顔料と磁性金属フレーク表面との隙間に浸入して固定化の役割を果たし、密着性を向上させるためである。付着させる樹脂の量は着色磁性金属フレーク100重量部に對し、0.5～100重量部、より好ましくは5～30重量部が適当である。これよりも量が少ない場合は充分な密着性が得られず、多すぎると着色磁性金属フレークの充沢が損なわれてしまう。

【0035】一次着色磁性金属フレークを樹脂で被覆する方法は、一次着色磁性金属フレークを炭化水素あるいはアルコール系溶媒(好ましくは炭化水素系溶剤)に分散した分散体にモノマーと過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アビスイソブチロニル等の重合開始剤を添加し、撹拌ながら加熱してモノマーを重合させ、該フレーク表面に析出させる方法が好ましい。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。反応温度は50～150℃、より好ましくは70～100℃が適当である。温度が低すぎる場合は重合反応が効率的に起こらず、高すぎる場合は反応が一気に進行するため磁性金属フレークの表面に樹脂を析出させることが出来なくなる。反応時間は0.5～2.4時間程度が好適である。反応時間が短すぎることもモノマーを十分重合させることが出来ず、また、反応時間を2.4時間以上にしても特にリットはない。

【0036】重合させるモノマーとしては下記のものが例示される。

【0037】アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、ア

クリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリスアクリルキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド。

【0038】

【作用・効果】本発明による着色磁性金属フレックを用いることにより、磁気カードの選別を任意に着色することが可能で、優れた意匠性を付与することができる。また、リライカード等の磁気表示媒体に使用した場合には、優れたコントラストを与え、表示される文字等に色彩を付与することもできる。さらに、本発明の着色磁性金属フレックを配合した塗料で塗膜を形成し磁場を作用させることにより磁性模様を浮き上げられると、鮮明で意匠性に優れた磁性模様を得られる。

【0039】

【実施例および比較例】

一実施例1—

1) 市販のフタロシアニン系青色着色顔料 (BASF社製、HELIOGEN BLUE L70720) 20 g に N- β - (アミノエチル) - α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン 10 g (顔料 100 重量部に対し 50 重量部)、ミネラルスピリット 100 g を加え、直径 3 mm の鋼球を 1 kg 挿入した直径 10 cm、内容積 500 cc のボトムミルで 24 時間ボールミル分散した。

【0040】2) 1) のボールミル分散した着色顔料を含むボトムミルに、磁性金属フレックとしてパーマロイフレック (金属分 90%) を 111 g (金属分として 100 g) とミネラルスピリット 50 g を挿入し、さらに 1 時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 700 g で洗い出すことにより、鋼球と分離した。これを磁性漏斗で吸引ろ過することにより、固形分 80% のペースト状一次着色磁性金属フレックを得た。この一次着色磁性金属フレックの溶剤分を加熱蒸発させることによりパウダー化して、電子顕微鏡で観察したところ個々の磁性金属フレックには青色着色顔料が

均一に付着していた。

【0041】この一次着色磁性金属フレックを目盛り 149 μ m の篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分 (r) は 0.1 重量% 未満であった。また、この着色磁性金属フレックのレーザー回折法によるメジアン径 (Dm) は 30 μ m、隠蔽力より算出した平均厚さ (t) は 1.0 μ m であった。

【0042】さらに、この着色磁性金属フレック 12、5 重量部に常温乾燥型アクリル樹脂ワニス (大日本インキ化学工業 (株) アクリディック A165) 40 重量部を加えディスパーで攪拌混合することにより作成された塗料について、JIS K5400 に規定されるつぶ試験 B 法によりつぶの大きさを測定した結果、測定値は 60 μ m であった。

【0043】—実施例2—

実施例1の条件による一次着色磁性金属フレック 100 g を含むスラリーにメタクリル酸メチル 2.5 g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート 2.5 g、スチレン 2.5 g、メタクリル酸グリシジル 2.5 g (モノマー合計: 着色磁性金属フレック 100 重量部に対し 10 重量部) を添加し、攪拌しながら窒素中で 80°C で加熱し、重合開始剤としてアゾビスイソプロピロニトリル 0.5 g を添加して 12 時間反応させることによりモノマーを重合させ、着色磁性金属フレック表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分 80% のペースト状とした。

【0044】この着色磁性金属フレックを目盛り 149 μ m の篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分は 0.1 重量% 未満であった。また、この着色磁性金属フレックのレーザー回折法によるメジアン径は 32 μ m、隠蔽力より算出した平均厚さは 1.1 μ m であった。

【0045】また、この着色磁性金属フレックを用いて実施例1と同様にしてつぶ試験を行った結果、測定値は 80 μ m であった。

【0046】—実施例3—

1) 市販の透明酸化鉄系黄色着色顔料 (BASF社製、SIO TRANS GULD L1916) 30 g にドデカメチレンジアミン 0.3 g (顔料 100 重量部に対し 1 重量部)、安息香酸 0.3 g (顔料 100 重量部に対し 1 重量部)、分散剤としてジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート (味の素 (株) 製、プレントア ALM) 0.06 g、ミネラルスピリット 100 g を加え、直径 3 mm の鋼球を 1 kg 挿入した直径 10 cm、内容積 500 cc のボトムミルで 24 時間ボールミル分散した。

【0047】2) 1) のボールミル分散した着色顔料を含むボトムミルに、磁性金属フレックとしてセグスタフレック (金属分 85%) 117 g (金属分として 100 g) を加え、さらに 1 時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 700 g で洗い出すことにより、鋼球と分離した。これをガラスフィルタ

一で吸引処理することにより、金色の一次着色磁性金属フレックを得た。この一次着色磁性金属フレックを電子顕微鏡で観察した結果、表面に針状の顔料結晶が均一に付着していた。

【0048】この一次着色磁性金属フレックを目開き149 μ mの篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分は0.1重量%未満であった。また、この着色磁性金属フレックのレーザー回折法によるメジアン径は17 μ m、隠蔽力より算出した平均厚さは0.7 μ mであった。

【0049】また、この着色磁性金属フレックを用いて実施例1と同様にしてつぶ試験を行った結果、測定値は40 μ mであった。

【0050】—比較例1—
フタロシアニンブルーを2%含有する固形分5%のシキータゾル100gにパーマロイフレック（固形分90%）を11.1g加え、ロータリーエバポレーターで攪拌しながら溶剤分を蒸発させてパーマロイフレックを着色した。

【0051】得られた着色磁性金属フレックを電子顕微鏡で観察した結果、凝集粒子が多量に観察された。この磁性金属フレックを目開き149 μ mの篩で湿式篩い分け
表1：一次着色磁性金属フレックの作成条件

* けを行った結果、篩残分は1.8重量%であった。また、この着色磁性金属フレックのレーザー回折法によるメジアン径は80 μ m、隠蔽力より算出した平均厚さは6 μ mであった。

【0052】また、この着色磁性金属フレックを用いて実施例1と同様にしてつぶ試験を行った結果、測定値は100 μ m以上であった。

【0053】—実施例4～8、11および比較例2～4—

実施例1あるいは3と同様の工程において、磁性金属フレックの種類、顔料の種類と量、顔料の処理剤の種類と量を変えて、実施例4～8および11、比較例2～4の磁性金属フレックを作成した。

【0054】表1に、それらの作成条件と得られた磁性金属フレックの分析結果を、実施例1、3と共に示す。ただし、表1において、着色顔料の添加量は磁性金属フレック100重量部に対する重量部、着色顔料処理剤の添加量は着色顔料100重量部に対する重量部で示す。

【0055】

【表1】

	磁性金属 フレックの種類	着色顔料		着色顔料の 処理剤	着色顔料の 付着状態	着色磁性金属フレックの 分析値				つぶ試験
		種類	添加量			r	Dm	t	μ m	
実施例1	パーマロイ	フタロシアニンブルー	20	a	50	4	<0.1	3.0	1.0	60
実施例3	センタスト	通商機化鉄	30	c	1	5	<0.1	1.7	0.7	40
				A	1					
実施例4	パーマロイ	キナクリドンレッド	20	b	20	4	<0.1	3.0	1.0	60
実施例5	パーマロイ	キナクリドンレッド	20	b	2	5	<0.1	3.0	1.0	60
				A	2					
実施例6	純ニッケル	ジタテビロビロール	30	A	10	4	<0.1	2.5	0.5	50
実施例7	漆黒銅	イソインドリノニイエロー	16	c	5	5	<0.1	1.8	0.8	40
				A	5					
実施例8	アルニコ	フタロシアニングリーン	30	d	2	5	<0.1	1.0	0.6	30
				B	2					
実施例9	純鉄	フタロシアニングリーン	50	A	2	4	<0.1	1.8	0.3	50
比較例2	センタスト	通商機化鉄	20	—	—	1	<0.1	1.7	0.7	40
比較例3	センタスト	フタロシアニンブルー	50	c	10	5	<0.1	4	0.2	10
				A	10					
比較例4	漆黒銅	イソインドリノニイエロー	20	c	10	5	4.5	1.20	3.5	>100
				A	10					

【0056】（アミノ化合物の種類）

a：N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメチルシラン

b：N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメチルシラン

c：ドデカメチレンジアミン

d：ヘキサメチレンジアミン

（芳香族カルボン酸の種類）

A：安息香酸

B：アントラニル酸

（顔料の付着状態の評価）

5：個々のフレックの全面に顔料が細かく均一に付着 ※50

※4：個々のフレックの全面に顔料が付着しているが付着状態は不均一

3：個々のフレックに顔料が島状に付着

2：顔料が付着しているフレックと付着していないフレックが混在

1：顔料が付着していない

—実施例9—

実施例5の条件による一次着色磁性金属フレック10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル1.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート1.0g、アクリル酸ブチル1.0g、ジビニルベンゼン1.0g（モノマー合計：着色磁性金属フレック100重量部に対し4

0重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱撹拌しながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.3gを添加してモノマーを重合させ、着色磁性金属フレーク表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分70%のペースト状とした。

【0057】この着色磁性金属フレークを目開き149μmの篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分は0.1重量%未満であった。また、この着色磁性金属フレークのレーザー回折法によるメジアン径は35μm、隠蔽力より算出した平均厚さは1.2μmであった。

【0058】また、この着色磁性金属フレークを用いて実施例1と同様にしてつづ試験を行った結果、測定値は80μmであった。

【0059】—実施例10—

実施例7の条件による一次着色磁性金属フレーク10gを含むスラリーにアクリル酸0.15g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.15g、メタクリル酸グリシジル0.15g、スチレン0.15g(モノマー合計:着色磁性金属フレーク100重量部に対し6重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソプロピロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色磁性金属フレーク表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分70%のペースト状とした。

【0060】この着色磁性金属フレークを目開き149μmの篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分は0.1%未満であった。また、この着色磁性金属フレークのレーザー回折法によるメジアン径は20μm、隠蔽力より算出した平均厚さは0.9μmであった。

【0061】また、この着色磁性金属フレークを用いて実施例1と同様にしてつづ試験を行った結果、測定値は60μmであった。

【0062】—比較例5—

比較例2の条件による一次着色磁性金属フレーク10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.2g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート0.2g、アクリル酸ブチル0.2g、スチレン0.2g(モノマー合計:着色磁性金属フレーク100重量部に対し8重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱撹拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソプロピロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色磁性金属フレーク表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分70%のペースト状とした。

【0063】—比較例6—

硝酸第二鉄14.4g、シュウ酸2.4g、トリエタノールアミン18.3g、イオン交換水500gからなる処理液に実施例1で使用したのと同様のパーマロイフレーク6gを加え、80℃で15分間撹拌した。その後イオン交換水500gを加え、酸化鉄をパーマロイフレーク表面に析出させ、固液分離して乾燥することにより着色磁性金属フレークを得た。

【0064】この着色磁性金属フレークを目開き149μmの篩で湿式篩い分けを行った結果、篩残分は5重量%であった。また、この着色磁性金属フレークのレーザー回折法によるメジアン径は110μm、隠蔽力より算出した平均厚さは3μmであった。

【0065】また、この着色磁性金属フレークを用いて実施例1と同様にしてつづ試験を行った結果、測定値は100μm以上であった。

【0066】(テスト1)実施例1〜11、比較例1〜6で得られた着色磁性金属フレークを顔料として用い、着色磁性金属フレーク10重量部に対し、常温乾燥型アクリル樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株)製アクリディックA-165)100重量部を加え、ホモミキサーで分散することにより塗料を作成した。得られた塗料をエアースプレーで裏側に直径20mmの円形の磁石を取り付けたABS板(板厚:2mm)上に塗布し塗板を作成した。

【0067】得られた塗板の彩度、金属光沢感、磁性模様鮮明さを5段階評価した。

【0068】なお、実施例1で使用した着色顔料(フタロシアニンブルー)とパーマロイフレークそれぞれ2重量部と8重量部を単に混合して、上記と同様に作成した塗料についても同様のテストを行った。

【0069】(テスト2)イソプロピルアルコール(IPA)、トルエン、メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチルの4種類の溶剤30gに、実施例1〜11、比較例1〜6で得られた着色磁性金属フレーク各0.3gをホモミキサーを用い、回転数3200RPMで3分間分散し、得られた分散体を24時間放置した後、上澄み液を観察することにより、顔料の脱落の程度を評価した。

【0070】テスト1、2の結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

表2: 磁性金属フレークの塗板の外観と耐溶剤性(テスト1、2の結果)

	色調			耐溶剤性			
	彩度	金属光沢	磁気模様	IPA	トルエン	MEEK	酢酸15%
実施例1	4	5	4	△	○	○	△
実施例2	5	4	5	○	○	○	○
実施例3	4	4	5	○	○	○	○
実施例4	4	5	5	△	○	○	△
実施例5	5	5	5	△	○	○	△
実施例6	4	5	5	△	○	○	△
実施例7	5	5	5	△	○	○	△
実施例8	5	5	5	△	○	○	△
実施例9	5	4	5	○	○	○	○
実施例10	5	4	5	○	○	○	○
実施例11	4	5	5	○	○	△	△
比較例1	3	1	1	×	○	×	×
比較例2	3	5	2	×	×	×	×
比較例3	2	3	2	△	○	○	△
比較例4	4	1	1	△	○	○	△
比較例5	3	3	2	×	○	×	×
比較例6	1	1	1	×	○	×	×
原料／ 磁性粒子	3	4	2	—	—	—	—

【0072】(彩度の評価)

5: 非常に良好

4: 良好

3: 普通

2: 不良

1: 着色せず

(金属光沢の評価)

5: 非常に良好

4: 良好

3: 普通

2: 不良

* 1: 光沢無し

(磁気模様の評価)

5: 非常に鮮明

4: 鮮明

30 3: 普通

2: やや不鮮明

1: 不鮮明

(耐溶剤性の評価)

○: 上澄みが無色透明

△: 上澄みは透明だが薄く着色

* ×: 上澄みが不透明または濃く着色